

(10) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 4 1 3 2 4

(43) 【公開日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 2 月 1 3 日

(54) 【発明の名称】 アクティブ光導波路用組成物、これ  
導波路

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08L 79/08 LRB

C08K 5/3442

G02B 6/12

G02F 1/03 501

【 F I 】

G02B 6/12 N

M

J

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 5

【出願形態】 O L

【全頁数】 1 0

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 1 7 4 9 6 2

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 4 4 5 5

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication  
(A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan U  
nexamined Patent Publication Hei 8 - 41324

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (199  
6) February 13 days

(54) [Title of Invention] COMPOSITION FOR ACTIVE OPTI  
CAL WAVEGUIDE, USES THIS PRODUCTION METHOD  
AND ACTIVE OPTICAL WAVEGUIDE OF THEACTIVE  
OPTICAL WAVEGUIDE WHICH

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08L 79/08 LRB

C08K 5/3442

G02B 6/12

6/13

G02F 1/03 501

[FI]

G02B 6/12 N

M

J

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 17  
4962

(22) [Application Date] 1994 (1994) July 27 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004455

[Name] HITACHI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5794)

【住所又は居所】東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 【発明者】

【氏名】田谷 昌人

【住所又は居所】茨城県日立市東町四丁目13番1号  
日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】林田 茂

【住所又は居所】茨城県日立市東町四丁目13番1号  
日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】森田 正樹

【住所又は居所】茨城県日立市東町四丁目13番1号  
日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74) 【代理人】

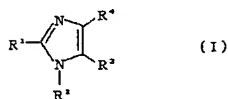
【弁理士】

【氏名又は名称】若林 邦彦

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】耐熱性に優れ、かつ光スイッチングや変調等の光信号処理に優れたアクティブ光導波路用組成物、これを用いたアクティブ光導波路の製造方法及びアクティブ光導波路を提供する。

【構成】フッ素化ポリアミド酸及び電気光学材料を含むアクティブ光導波路用組成物であって、電気光学材料が一般式 (I)



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、シアノ基、フェニル基、アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又は複素環基を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立にR<sup>1</sup>と

[Address] Tokyo Shinjuku-ku Nishishinjuku 2-1-1

(72) [Inventor]

[Name] Taya Masato

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Higashi-cho 4-Chome 13-1 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794)  
Ibaraki Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Hayashida Shigeru

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Higashi-cho 4-Chome 13-1 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794)  
Ibaraki Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Morita Masaki

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Higashi-cho 4-Chome 13-1 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794)  
Ibaraki Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] WAKABAYASHI KUNHIKO

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Objective] It is superior in heat resistance, composition for active optical waveguide which at sametime is superior in optical switching and modulation or other optical signal processing, it offers production method and the active optical waveguide of active optical waveguide which uses this.

[Constitution] With composition for active optical waveguide which includes fluorinated polyamic acid and electricity optical material, the electricity optical material General Formula (I)

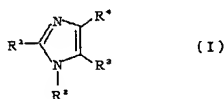
Composition for active optical waveguide which is a compound which is displayed with the (Inside of Formula, As for R<sup>1</sup> hydrogen atom, cyano group, phenyl group, amino group, alkoxy group, acyl amino group, alkyl thio group, the alkyl

同様の基又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが連結して形成する環を構成する原子群を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のすべてが水素原子でなく、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)で表される化合物であるアクティブ光導波路用組成物、これを用いたアクティブ光導波路の製造法及びアクティブ光導波路。

#### [特許請求の範囲]

[請求項1] フッ素化ポリアミド酸及び電気光学材料を含むアクティブ光導波路用組成物であって、電気光学材料が一般式(1)

#### [化1]

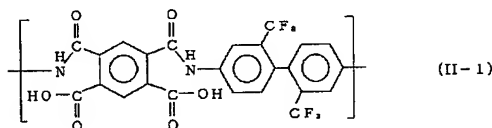


(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、シアノ基、フェニル基、アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又は複素環基を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立にR<sup>1</sup>と同様の基又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが連結して形成する環を構成する原子群を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のすべてが水素原子であることはなく、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)で表される化合物であるアクティブ光導波路用組成物。

[請求項2] フッ素化ポリアミド酸が、イミド閉環してフッ素化ポリイミドとなった時、屈折率が1.4～1.9(589nm)、誘電率が2.6～3.5(1MHz)及びガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が300℃以上となるものである請求項1記載のアクティブ光導波路用組成物。

[請求項3] フッ素化ポリアミド酸が、式(II-1)

#### [化2]



group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group or heterocyclic group are shown, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> the group or R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> which is similar to R<sup>1</sup> in respective independence connecting, shows atom group which forms ring which is formed, everything of R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> not to be a hydrogen atom, the R<sup>2</sup> shows hydrogen atom, alkyl group or acyl group.), production method and active optical waveguide of active optical waveguide which uses this.

#### [Claim(s)]

[Claim 1] With composition for active optical waveguide which includes fluorinated polyamic acid and electricity optical material, the electricity optical material General Formula (I)

#### [Chemical Formula 1]

Composition for active optical waveguide which is a compound which is displayed with the (Inside of Formula, As for R<sup>1</sup> hydrogen atom, cyano group, phenyl group, amino group, alkoxy group, acyl amino group, alkyl thio group, the alkyl group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group or heterocyclic group are shown, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> the group or R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> which is similar to R<sup>1</sup> in respective independence connecting, shows atom group which forms ring which is formed, there are not times when everything of R<sup>1</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> is hydrogen atom, R<sup>2</sup> shows hydrogen atom, alkyl group or acyl group.).

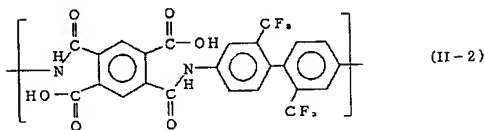
[Claim 2] Fluorinated polyamic acid doing, imide ring closing when becoming fluorinated polyimide, index of refraction the 1.4 to 1.9(589 nm) and dielectric constant composition for active optical waveguide which is stated in the Claim 1 which is something where 2.6 to 3.5(1 MHz) and glass transition temperature (T<sub>g</sub>) become the 300 °C or higher.

[Claim 3] Fluorinated polyamic acid, Formula (II-1)

#### [Chemical Formula 2]

で表わされる繰り返し単位及び式 (II-2)

【化3】

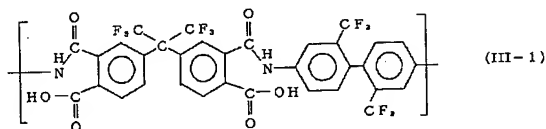


So are displayed repeat unit and Formula (II-2) which

[Chemical Formula 3]

で表される繰り返し単位の少なくとも1つと式 (III-1)

【化4】

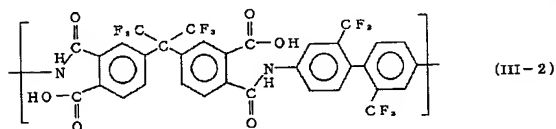


So at least one and formula of repeat unit which is displayed (III-1)

[Chemical Formula 4]

で表される繰り返し単位及び式 (III-2)

【化5】



So are displayed repeat unit and Formula (III-2) which

[Chemical Formula 5]

で表される繰り返し単位の少なくとも1つとを有するフッ素化ポリアミド酸である請求項1又は2記載のアクティブ光導波路用組成物。

So composition for active optical waveguide which is stated in Claim 1 or 2 which is fluorinated polyamic acid which possesses at least one of repeat unit which is displayed.

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のアクティブ光導波路用組成物中のフッ素化ポリアミド酸を、イミド閉環してフッ素化ポリイミドとし、電気光学材料を配向させることを特徴とするアクティブ光導波路の製造法。

[Claim 4] imide ring closing doing fluorinated polyamic acid in composition for active optical waveguide, which is stated in Claim 1, 2 or 3, production method of active optical waveguide where it makes fluorinated polyimide, orientation does electricity optical material and densely makes feature.

【請求項5】 請求項4記載のアクティブ光導波路の製造法により製造されたアクティブ光導波路。

[Claim 5] Active optical waveguide which is produced by production method of active optical waveguide which is stated in Claim 4.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、アクティブ光導波路用組成物、これを用いたアクティブ光導波路の製造法及びアクティブ光導波路に関する。

[0002]

【従来の技術】オプトエレクトロニクスIC(OEIC)における光導波路には、従来から $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{PLZT}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 等の無機材料が用いられている。しかしながら、これらの材料は潮解性や低い破壊しきい値、さらには高誘電率のため応答速度が遅く、そのため適用できる周波数帯域が限定される問題点がある。これに対して有機高分子材料は、一般に潮解性もなく破壊しきい値が高いなど無機材料に比べて優れているが、このような高分子材料は一般には配向性がなく、このままでは電気光学効果を利用した光スイッチや変調素子等の材料として用いることができない。一般に配向性のない高分子材料に対し、加熱しながら直流電場を印加し配向させる、すなわち、ポーリング処理により電気光学効果を発現させる手法が用いられるが、ポーリング後常温に戻し放置すること及び使用することによって配向が失われ、電気光学効果が消失する重大な問題点がある。従来、高分子系光導波路材料としてポリメチルメタクリレート(PMMA)などが精力的に研究されているが、ガラス転移温度( $T_g$ )が $150^\circ\text{C}$ 程度と低くOEIC製造中にかかる $200^\circ\text{C}$ 以上の温度においてポーリングによって発現した配向性が完全に消失する問題点がある。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、耐熱性、電気光学効果に優れ、広い周波数帯域に適用できるアクティブ光導波路用組成物、これを用いたアクティブ光導波路の製造法及びアクティブ光導波路を提供するのである。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素化ポリアミド酸及び電気光学材料を含むアクティブ光導波路用組成物であって、電気光学材料が一般式(1)

[Field of Industrial Application] This invention composition for active optical waveguide, regards production method and active optical waveguide of the active optical waveguide which uses this.

[0002]

[Prior Art] From  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{PLZT}$  and  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  or other inorganic material are used for optical waveguide in optoelectronics IC(OEIC), until recently. But, there is a problem where high frequency band where these material deliquesce and the low suffering destructive threshold, furthermore because of high dielectric constant the response speed are slow, because of that can apply is limited. Vis-a-vis this suffering destructive threshold is superior such as it is high in comparison with inorganic material organic polymeric material generally without either deliquescence, but as for this kind of polymeric material there is not an orientation generally, you cannot use this way as optical switch and modulation element or other material which utilize electricity optics effect. While heating vis-a-vis polymeric material which does not have orientation generally, applying it does direct current electric field and orientation does, it came technique which reveals electricity optics effect with namely, poling, but you reset to ambient temperature after polling and orientation is lost by fact that it leaves and fact that you use, there is a serious problem where electricity optics effect disappears. Until recently, polymethylmethacrylate (PMMA) etc is researched in strenuous as polymer optical waveguide charge, but there is a problem where orientation which is revealed with polling glass transition temperature ( $T_g$ )  $150^\circ\text{C}$  extent in temperature of  $200^\circ\text{C}$  or higher which catches low during OEIC producing disappears completely.

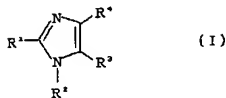
[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, as description above considering to problem of the Prior Art, being something which it is possible, composition for active optical waveguide which can be applied to high frequency band which is superior in heat resistance, and electricity optics effect is wide, it is a production method of active optical waveguide which uses this and something which offers active optical waveguide.

[0004]

[Means to Solve the Problems] As for this invention, with composition for active optical waveguide which includes the fluorinated polyamic acid and electricity optical material, electricity optical material General Formula (1)

【化6】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、シアノ基、フェニル基、アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボイル基又は複素環基を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がそれぞれ独立にR<sup>1</sup>と同様の基又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が連結して形成する環を構成する原子群を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のすべてが水素原子であることはなく、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)で表される化合物であるアクティブ光導波路用組成物に関する。

【０００５】また、本発明は、上記アクティブ光導波路用組成物中のフッ素化ポリアミド酸を、イミド閉環してフッ素化ポリイミドとし、電気光学材料を配向させることを特徴とするアクティブ光導波路の製造法に関する。

【０００６】また、本発明は、上記アクティブ光導波路の製造法により製造されたアクティブ光導波路に関する

【０００７】以下本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるフッ素化ポリアミド酸は、フルオロ基、フルオロアルキル基等を有するポリアミド酸であり、通常のポリアミド酸の製造と同様な条件で製造でき、一般的にはＮ-メチル-２-ピロリドン、Ｎ-ジメチルアセトアミド、Ｎ、Ｎ-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で、少なくとも一方がフルオロ基、フルオロアルキル基で置換されたジアミンとテトラカルボン酸又はその誘導体とを反応させて製造することができる。フルオロ基、フルオロアルキル基等で置換されたジアミンとしては、例えば、３-フルオロ-１，２-フェニレンジアミン、４-フルオロ-１，２-フェニレンジアミン、３，４-フルオロ-１，２-フェニレンジアミン、３，４-フルオロ-１，３-フェニレンジアミン、３，４-フルオロ-１，３-フェニレンジアミン、３，４-フルオロ-１，４-フェニレンジアミン、４-フルオロ-１，４-フェニレンジアミン、３，４-フルオロ-１，４-フェニレンジアミン、３-トリフルオロメチル-１，２-フェニレンジアミン、４-トリフルオロメチル-１，２-フェニレンジアミン、３-トリフルオロメチル-１，３-フェニレンジアミン、４-トリフルオロメチル-１，３-フ

[Chemical Formula 6]

It regards composition for active optical waveguide which is a compound which is displayed with (Inside of Formula, As for R1 hydrogen atom, cyano group, phenyl group, amino group, alkoxy group, acyl amino group, alkyl thio group, the alkyl group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group or heterocyclic group are shown, R3 and R4 the group or R3 and R4 which is similar to R1 in respective independence connecting, shows atom group which forms ring which is formed, there are not times when everything of R1 and R3 and R4 is hydrogen atom. R2 shows hydrogen atom, alkyl group or acyl group. ).

[0005] In addition, it regards production method of active optical waveguide where this invention, the imide ring closing doing fluorinated polyamic acid in composition for above-mentioned active optical waveguide, makes fluorinated polyimide, orientation does electricity optical material and densely makes feature.

[0006] In addition, this invention regards active optical waveguide which is produced by the production method of above-mentioned active optical waveguide.

[0007] Below this invention is explained in detail. With polyamic acid which possesses fluoro group and fluoroalkyl group etc, be able to produce fluorinated polyamic acid which is used for this invention, with condition which is similar to production of conventional polyamic acid, reacting, it can produce the diamine and tetracarboxylic acid or its derivative where N-methyl-2-pyrrolidone, in N,N-dimethylacetamide and the N,N-dimethylformamide or other polar organic solvent, at least one is substituted generally with fluoro group and the fluoroalkyl group. fluoro group, is substituted with fluoroalkyl group etc as diamine which, for example 3-fluoro-1,2-phenylenediamine, 4-fluoro-1,2-phenylenediamine, 3,4-di fluoro-1,2-phenylenediamine, 3-fluoro-1,3-phenylenediamine, 4-fluoro-1,3-phenylenediamine, 3,4-di fluoro-1,3-phenylenediamine, 3-fluoro-1,4-phenylenediamine and 4-fluoro-1,4-phenylenediamine and 3,4-di fluoro-1,4-phenylenediamine and 3-trifluoromethyl-1,2-phenylenediamine, 4-trifluoromethyl-1,2-phenylenediamine, 3-trifluoromethyl-1,3-phenylenediamine, 4-trifluoromethyl-1,3-phenylenediamine, 3-trifluoromethyl-1,4-phenylenediamine and the 4-trifluoromethyl-1, you can list

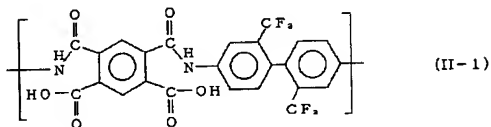
エニレンジアミン、3-トリフルオロメチル-1,4-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,2'-(ビストリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジフルオロ-4,4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

[0008] またフルオロ基、フルオロアルキル基等で置換されたテトラカルボン酸やその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物としては、例えば、1-フルオロピロメリット酸、1,4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチルピロメリット酸、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、2,2'-ジフルオロ-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸やこれらの酸無水物、酸塩化物、エステル化物等が挙げられる。なお、上記以外のフルオロ基、フルオロアルキル基等で置換されていないジアミンやテトラカルボン酸及びその誘導体を本発明の目的を阻害しない範囲で用いてもよい。

[0009] 本発明におけるフッ素化ポリアミド酸は、電気光学効果、耐熱性等の点から、イミド閉環してフッ素化ポリイミドとなった時、屈折率が1.4~1.9(589nm)、誘電率が2.6~3.5(1MHz)及びガラス転移温度(Tg)が300℃以上となるものが好ましい。

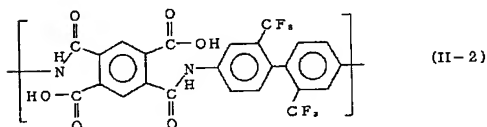
[0010] 本発明におけるフッ素化ポリアミド酸は、電気光学効果、耐熱性等の点から、式(II-1)

【化7】



で表される繰り返し単位及び式(II-2)

【化8】



4-phenylenediamine, 2,2'-(bis(trifluoromethyl)-4,4'-diamino biphenyl, the 2,2'-di fluoro-4 and 4'-di amino biphenyl etc.

[0008] In addition for example 1-fluoro pyromellitic acid, 1,4-di fluoro pyromellitic acid, 1-trifluoromethyl pyromellitic acid, 2,2-bis(2,3-di carboxy phenyl)-hexafluoropropane, the 1,4-bis(3,4-di carboxy trifluoro phenoxy) tetrafluoro benzene and 2,2'-di fluoro-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid, 2,2'-bis(trifluoromethyl)-3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid and these acid anhydride, you can list acid chloride and esterified compound etc as acid anhydride, acid chloride and the esterified compound as tetracarboxylic acid and its derivative which are substituted with fluoro group and fluoroalkyl group etc. Furthermore, it is possible to use unsubstituted diamine and tetracarboxylic acid and its derivative with such as fluoro group does not obstruct object of this invention and fluoroalkyl group other than description above in range which.

[0009] As for fluorinated polyamic acid in this invention, electricity optics effect, from heat resistance or other point, the imide ring closing doing, when becoming fluorinated polyimide, index of refraction 1.4 to 1.9(589 nm) and the dielectric constant those where 2.6 to 3.5(1 MHz) and glass transition temperature (Tg) become 300 °C or higher is desirable.

[0010] As for fluorinated polyamic acid in this invention, electricity optics effect, from heat resistance or other point, the Formula (II-1)

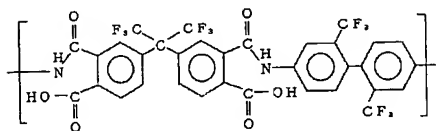
【Chemical Formula 7】

So are displayed repeat unit and Formula (II-2) which

【Chemical Formula 8】

で表される繰り返し単位の少なくとも1つと式 (III-1)

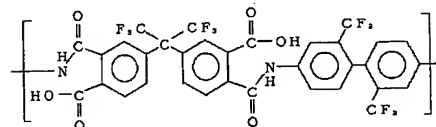
[化9]



(III-1)

で表される繰り返し単位及び式 (III-2)

[化10]



(III-2)

で表される繰り返し単位の少なくとも1つとを有するフッ素化ポリアミド酸であることが好ましい。

【0011】フッ素化ポリアミド酸中に前記式 (II-1) で表される繰り返し単位又は前記式 (II-2) で表される繰り返し単位を与えるには、例えば、ジアミンとして 2, 2' - (ビストリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニルを用い、テトラカルボン酸無水物としてピロメリット酸無水物を用いればよい。

【0012】フッ素化ポリアミド酸中に前記式 (III-1) で表される繰り返し単位又は前記式 (III-2) で表される繰り返し単位を与えるには、例えば、ジアミンとして 2, 2' - (ビストリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニルを用い、テトラカルボン酸無水物として 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 3, 3' - 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸無水物を用いればよい。

【0013】本発明におけるフッ素化ポリアミド酸をイミド閉環させることにより得られるフッ素化ポリイミドの屈折率は、使用するジアミンやテトラカルボン酸及びその誘導体の種類と使用量を適宜選択することにより容易に調整することができる。例えば、フッ素化ポリアミド酸において前記式 (II-1) で表される繰り返し単位又は前記式 (II-2) で表される繰り返し単位の含有量を増やすと、得られるフッ素化ポリイミドの屈折率を増大させることができる。一方、フッ素化ポリアミド酸において前記式 (III-1) で表される繰り返し単位又は前記式 (III-2) で表される繰り返し単位の含有量を増や

So at least one and formula of repeat unit which is displayed (III-1)

[Chemical Formula 9]

So are displayed repeat unit and Formula (III-2) which

[Chemical Formula 10]

So it is a fluorinated polyamic acid which possesses at least one of repeat unit which is displayed, it is desirable densely.

[0011] To give repeat unit which in fluorinated polyamic acid is displayed with theaforementioned Formula (II-1) or repeat unit which is displayed with theaforementioned Formula (II-2), as for example diamine pyromellitic acid anhydride should have been used making use of 2,2' - (bis trifluoromethyl) - 4,4'-di amino biphenyl, as tetracarboxylic acid anhydride.

[0012] To give repeat unit which in fluorinated polyamic acid is displayed with theaforementioned type (III-1) or repeat unit which is displayed with theaforementioned Formula (III-2), as for example diamine 2,2' - bis (trifluoromethyl) - 3,3',4,4' - biphenyl tetracarboxylic acid anhydride should have been used making use of 2,2' - (bis trifluoromethyl) - 4,4'-di amino biphenyl, as tetracarboxylic acid anhydride.

[0013] You can adjust index of refraction of fluorinated polyimide which is acquired by imide ring closing doing fluorinated polyamic acid in this invention, easily with types of diamine and the tetracarboxylic acid and its derivative which are used and selecting usage appropriately. When content of repeat unit which is displayed with repeat unit oraforementioned Formula (II-2) which is displayed with aforementioned Formula (II-1) in for example fluorinated polyamic acid is increased, index of refraction of fluorinated polyimide which is acquired can be increased. On one hand, when content of repeat unit which is displayed with therepeat unit or aforementioned Formula (III-

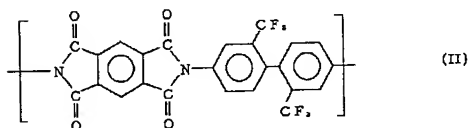


すと、得られるフッ素化ポリイミドの屈折率を減少させることができる。

[0014] 本発明においては、ジアミンやテトラカルボン酸又はその誘導体は、単一で用いるばかりでなく、複数のジアミンやテトラカルボン酸又はその誘導体を組み合わせて用いることができる。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸又はその誘導体のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにすることが好ましい。ジアミンとテトラカルボン酸又はその誘導体の反応により得られたフッ素化ポリアミド酸の溶液において、その溶液の固形分濃度は5～40重量%、特に10～25重量%であることが好ましい。また、フッ素化ポリアミド酸は、固形分濃度15重量%のとき、そのn-メチル-2-ピロリドン溶液の回転粘度(20℃)が、2000～8000 mPa・sであるものが好ましく、4000～6000 mPa・sであるものがより好ましい。

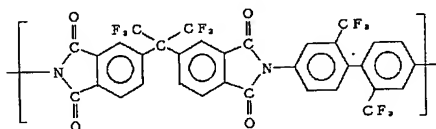
[0015] 本発明におけるフッ素化ポリイミドは、電気光学効果、耐熱性等の点から、下記式(II)

[化11]



で表される繰り返し単位及び下記式(III)

[化12]



で表される繰り返し単位を有するフッ素化ポリイミドであることが好ましい。

[0016] 本発明における電気光学材料は、耐熱性及び電気光学効果の点から、一般式(I)

2) which is displayed with the aforementioned type (III-1) in fluorinated polyamic acid is increased, index of refraction of fluorinated polyimide which is acquired can be decreased.

[0014] Regarding to this invention, you can use diamine and tetracarboxylic acid or its derivative, not only using with single, combining diamine and tetracarboxylic acid or its derivative of multiple. That case, total and multiple or single tetracarboxylic acid or its derivative of number of moles of the diamine of multiple or single total of number of moles is equal, or almost it tries to become equal, is desirable densely. solid component concentration of solution is 5 to 40 weight % and especially 10 to 25 weight % in the solution of fluorinated polyamic acid which is acquired with reaction of diamine and tetracarboxylic acid or its derivative, it is desirable densely. In addition, as for fluorinated polyamic acid, at time of solid component concentration 15 weight %, rotational viscosity (20 °C) of the n-methyl-2-pyrrolidone solution, those which are a 2000 to 8000 mPa\*s is desirable, those which are a 4000 to 6000 mPa\*s are more desirable.

[0015] As for fluorinated polyimide in this invention, electricity optical effect, from heat resistance or other point, the below-mentioned Formula (II)

[Chemical Formula 11]

So are displayed repeat unit and below-mentioned Formula (III) which

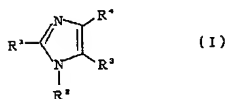
[Chemical Formula 12]

(III)

So it is a fluorinated polyimide which possesses repeat unit which is displayed, it is desirable densely.

[0016] As for electricity optical material in this invention, from point of heat resistance and electricity optical effect, General Formula (I)

【化 13】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、シアノ基、フェニル基、アミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基又は複素環基を示し、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立にR<sup>1</sup>と同様の基又はR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが連結して形成する環を構成する原子群を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のすべてが水素原子であることはなく、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)で表される化合物とされる。

【0017】この一般式(1)で表される化合物としては、例えば、以下のような化合物が列挙できる。

【0018】

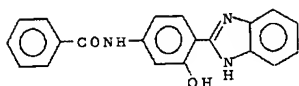
[Chemical Formula 13]

It makes compound which is displayed with (Inside of Formula, As for R<sub>1</sub> hydrogen atom, cyano group, phenyl group, amino group, alkoxy group, acyl amino group, alkyl thio group, the alkyl group, alkoxy carbonyl group, carbamoyl group or heterocyclic group are shown, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> the group or R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> which is similar to R<sub>1</sub> in respective independence connecting, shows atom group which forms ring which is formed, there are not times when everything of R<sub>1</sub> and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> is hydrogen atom, R<sub>2</sub> shows hydrogen atom, alkyl group or acyl group. ).

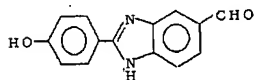
[0017] Like below for example it can enumerate compound as compound which is displayed with this General Formula (1).

[0018]

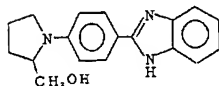
【化 14】



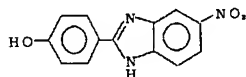
(化合物 1)



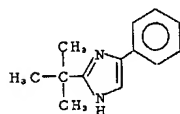
(化合物 2)



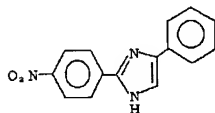
(化合物 3)



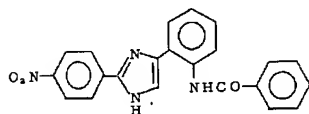
(化合物 4)



(化合物 5)



(化合物 6)

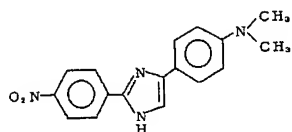


(化合物 7)

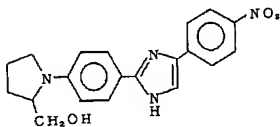
【0019】

[0019]

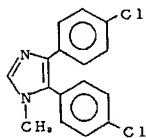
【化 15】



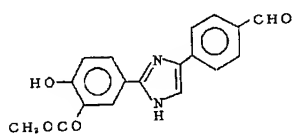
(化合物 8)



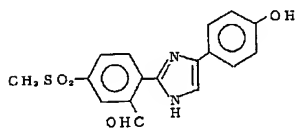
(化合物 9)



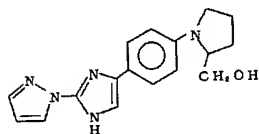
(化合物 10)



(化合物 11)



(化合物 12)



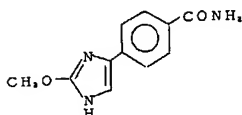
(化合物 13)

【0020】

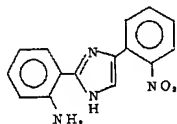
[0020]

## 【化 16】

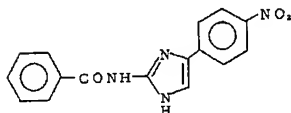
## [Chemical Formula 16]



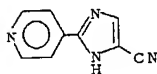
(化合物 14)



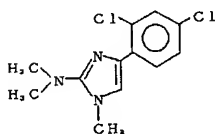
(化合物 15)



(化合物 16)



(化合物 17)



(化合物 18)

【0021】前記一般式 (III) で表される化合物のイミダゾール環は、R<sup>1</sup>を有するアミジンとR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>を有するプロムアセトフェノンから合成するのが一般的である (例えば、Chemische Berichte 34 537, Chemische Berichte 29 2097)。その他の合成法としては、Chemische Berichte 38 1531, Chemische Berichte 35 2630, Annalen der Chemie 600 95~108, Annalen der Chemie 663, Synthesis 1978 6, Journal of Chemical Society 1957 4225等が知られている。また、ベンズイミダゾール環は、*o*-フェニレンジアミン誘導体とカルボン酸誘導体との脱水反応により合成するのが一般的である。R<sup>2</sup>がアルキル基又はアシル基であるときは、イミダゾールと該当するアルキルハライド又は酸クロライドとを塩基存在下で反応させるか、環形成時の原料を選ぶことで容易に合成することができる。

[0021] As for imidazole ring of compound which is displayed with the aforementioned general formula (III), it is general to synthesize from amidine which possesses R<sup>1</sup> and bromo acetophenone which possesses R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> (for example Chemische Berichte 34 537 and Chemische Berichte 29 2097). As other synthetic method, Chemische Berichte 38 1531, Chemische Berichte 35 2630, Justus Liebigs Annalen der Chemie (JLACBF) 600 95 to 108, Justus Liebigs Annalen der Chemie (JLACBF) 663, the synthesis 1978 6 and Journal of the Chemical Society (JCSIA) 1957 4225 etc are known. In addition, as for benzimidazole ring, it is general to synthesize with the dehydration reaction of *o*-phenylenediamine derivative and carboxylic acid derivative. When R<sup>2</sup> is alkyl group or acyl group, imidazole alkyl halide or the acid chloride which corresponds under base existing can be synthesized easily by fact that it reacts, or chooses starting material at time of the ring formation.

【0022】本発明のアクティブ光導波路用組成物は、例えば、フッ素化ポリアミド酸の極性有機溶媒溶液に電気光学材料を加えて攪拌等により混合することにより容易に製造することができる。この際、電気光学材料の使

[0022] It can produce composition for active optical waveguide of this invention, easily in the polar organic solvent solution of for example fluorinated polyamic acid by mixing with agitation etc including electricity optical material. In this case, amount

用量は、フッ素化ポリアミド酸 100重量部に対して 0.1 ~ 1.0 重量部の範囲とすることが好ましく、0.5 ~ 5 重量部とすることがより好ましく、0.5 ~ 3 重量部とすることが特に好ましい。この使用量が少なすぎても多すぎても、電気光学特性、その他の光学特性、機械特性、安定性、作業性等が劣る傾向がある。本発明のアクティブ光導波路用組成物には、フッ素化ポリアミド酸以外のポリマー（例えば、フッ素原子を含んでいないポリアミド酸、液晶ポリエステル等の液晶性ポリマー）、ピンホール防止剤、レベリング剤、可塑剤、密着性向上剤等の添加剤などを含ませることができる。

【0023】本発明のアクティブ光導波路について説明する。本発明のアクティブ光導波路は、例えば、光マトリックススイッチ、変調器、光偏光器、光アイソレータ等に用いられる。光マトリックススイッチ、変調器の基本形態を図 1 に示す。光導波路の形成においては、一般的な製膜法、例えば、スピコート法、浸漬法、ドクターブレード法、ワイヤーバー法、ローラー法、スプレー法等を用いることができる。光導波路のコア材とクラッド材の選択は、光の波長、使用用途に適した屈折率の差になるようにすればよい。

【0024】本発明のアクティブ光導波路は、アクティブ光導波路用組成物を、例えば、シリコン基板上にスピコートし、窒素雰囲気下で加熱処理しアクティブ光導波路用組成物中のフッ素化ポリアミド酸をイミド閉環してフッ素化ポリイミドとし、電気光学材料を配向させることにより形成することができる。例えば、アクティブ光導波路の一態様である方向性結合器型光スイッチの製造について図 2 を参照しつつ説明する。1 は基板、2 は下部電極、3 は下部クラッド層、4 はコア層、5 はアルミニウム層、6 はレジスト層、7 は上部クラッド層、8 は上部電極を意味する。シリコン等の基板の上にアルミニウム等の下部電極 2 を蒸着法やスパッタ法等により作製し、次に本発明のアクティブ光導波路用組成物からなるコア層 4 よりも屈折率の小さい、本発明のアクティブ光導波路用組成物における二つの必須構成要素の内の一つの構成要素であるフッ素化ポリイミドで構成される下部クラッド層 3 を形成する。この上に本発明のアクティブ光導波路用組成物（電気光学材料及びフッ素化ポリアミド酸を必須構成成分として含む）を所定の厚さに塗布し、加熱キュアすることによりコア層 4 を得る。次に蒸着法等によりアルミニウム層 5 をつけた後に、レジスト塗布、プリバーク、露光、現像、アフターバークを行ない、パターンニングされたレジスト層 6 を得る。レジスト層 6 により保護されていないアルミニウムをウェットエッチングにより除去した後、アルミニウム層 5 で保護さ

used of electricity optical material makes range of 0.1 to 10 parts by weight vis-a-vis fluorinated polyamic acid 100 parts by weight, it is desirable densely, it makes 0.5 to 5 parts by weight, it is more desirable densely, it makes 0.5 to 3 parts by weight, especially it is desirable densely. This amount used being too little, being many, electrooptical property and other optical property, there is a tendency where mechanical property, stability and workability etc are inferior. polymer other than fluorinated polyamic acid (Do not include for example fluorine atom polyamic acid and liquid crystal polyester or other liquid crystal polymer which), pinhole prevention agent, leveling agent, plasticizer and the adhesion improver or other additive etc are made to include to composition for active optical waveguide of the this invention, it is possible densely.

[0023] You explain concerning active optical waveguide of this invention. active optical waveguide of this invention, is used for for example optical matrix switch, modulator, polarizer and optical isolator etc. basic embodiment of optical matrix switch and modulator is shown in Figure 1. At time of forming optical waveguide, general film production method, for example spin coating method, immersion method, the doctor blade method, wire bar method, roller method and spray method etc can be used. core material of optical waveguide and selection of cladding to become difference of index of refraction which is suited for light wavelength and application it should have tried.

[0024] Composition for active optical waveguide, spin coating it does active optical waveguide of this invention, on the for example silicon substrate, heat treatment does under nitrogen atmosphere and imide ring closing does fluorinated polyamic acid in composition for active optical waveguide and makes fluorinated polyimide, by orientation doing the electricity optical material it can form. While referring to Figure 2, concerning production of directional coupler type optical switch which is a one embodiment of for example active optical waveguide you explain. As for 1 as for substrate and 2 as for lower electrode and the 3 as for bottom cladding layer and 4 as for core layer and the 5 as for aluminum layer and 6 as for resist layer and 7 as for upper part cladding layer and 8 upper electrode is meant. bottom cladding layer 3 which is formed with fluorinated polyimide which is a constituent of one among necessary constituent of two where it produces aluminum or other lower electrode 2 on the silicon or other group sheet with vapor deposition method and sputtering method, etc index of refraction is small in comparison with core layer 4 which consists of composition for active optical waveguide of the this invention next, in composition for active optical waveguide of this invention is formed. On this composition (It includes electricity optical material and fluorinated polyamic acid as necessary constituent.) for active optical waveguide of this invention coating fabric is done in predetermined thickness, core

れていないコア層 4 のポリイミド層をドライエッチングにより除去する。残ったアルミニウム層 6 をウェットエッチングで除去し、この上に前記下部クラッド層 3 形成に用いたポリイミドを用いて上部クラッド層 7 を形成する。最後にマスクパターンを通して所定のコア層 4 の上に上部電極 8 を蒸着法やスパッタ法等により形成し方向性結合器型光スイッチが得られる。

【0025】前記アクティブ光導波路中のコア層に含まれる電気光学材料を配向させるには、ポーリング処理等を行えばよい。例えば、電場を印加しながら加熱してイミド閉環によるイミド化を行ないながら、同時に電気光学材料を配向させることができる。電場の印加方法には、電極を設けて行なう方法、コロナ放電で表面を帯電させる方法等が挙げられる。電場の強さは、 $10^5$  V/cm とすることが好ましく、 $10^6$  V/cm 以上とすることがより好ましい。また、イミド閉環によるイミド化を行ない最終的な構造であるフッ素化ポリイミドとした後に、これに電場を加えて  $T_g$  以上の温度に加熱して電気光学材料を配向させることもできる。導波路は、通常、 $10\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$  幅で、 $3\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$  の高さで形成され、パターン間隔は、 $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$  程度である。

【0026】本発明においては、プラスチック中で最も高い耐熱性を有するフッ素化ポリイミドが光導波路のコア層、クラッド層のいずれかまたは両者に用いられる。また、耐熱性に優れる電気光学材料である一般式 (1) で表される化合物が前記フッ素化ポリイミド中に含有される。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0028】製造例 1

(化合物 1) の合成

4-アミノサリチル酸 15 g と *o*-フェニレンジアミン

layer 4 is obtained by thermal cure doing. Next after attaching aluminum layer 5 with vapor deposition method etc, resist application, the prebake, exposure, development and a cover-bake are done, there is resist layer 6 which patterning is done is obtained. After removing aluminum which is not protected by resist layer 6 with the wet etching, polyimide layer of core layer 4 which is not protected with aluminum layer 5 is removed with dry etching. aluminum layer 6 which remains is removed with wet etching, upper part cladding layer 7 is formed making use of polyimide which is used for aforementioned bottom cladding layer 3 formation on this. upper electrode 8 is formed and on predetermined core layer 4 with vapor deposition method and sputtering method et al. finally through mask pattern directional coupler type optical switch is acquired.

[0025] Orientation to do electricity optical material which is included in core layer in the aforementioned active optical waveguide, poling etc should have been done. While applying doing for example electric field, heating, while doing imidization with the imide ring closing, orientation is possible electricity optical material simultaneously. In applying method of electric field, providing electrode, method of doing static charge is done method etc which can list surface with the corona discharge. Strength of electric field makes  $10^5$  V/cm, it is desirable densely, it makes above  $10^6$  V/cm, it is more desirable densely. In addition, imidization is done with imide ring closing and after making the fluorinated polyimide which is a final construction, heating to temperature of  $T_g$  or higher in this including electric field, orientation electricity optical material also it is possible to do. waveguide, usually, with 10  $\mu\text{m}$  to 15  $\mu\text{m}$  width, is formed with height of 3  $\mu\text{m}$  to 4  $\mu\text{m}$ , pattern interval is 2  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$  extent.

[0026] Regarding to this invention, core layer of optical waveguide, it can use for the any or both of cladding layer fluorinated polyimide which possesses highest heat resistance in the plastic. In addition, compound which is displayed with General Formula (I) which is electricity optical material which is superior in heat resistance is contained in the aforementioned fluorinated polyimide.

[0027]

[Working Example(s)] Below, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but this invention is not something which is limited in Working Example below the.

[0028] Production Example 1

Synthesis of (compound 1)

It melted 4-amino salicylic acid 15g and *o*-phenylenediamine

11 gとを150 mlのジオキサンに溶解し、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド20 gを滴下し、室温で4時間反応させた。ウレアを除去後、溶媒を除去し、120°Cで1時間加熱した後、精製した(収量10 g)。全量をアセトニトリル100 mlに溶解し、塩化ベンゾイル7 gを加え、3時間還流した後反応液を冷却し、目的物の結晶(化合物1)13 gを得た。なお、この化合物のNMR及びFD-MASスペクトルを測定し、構造を確認した。

#### [0029] 製造例2

##### (化合物6)の合成

p-ニトロベンズアミン10.25 gをジメチルホルムアミド50 mlに懸濁し、ブromoアセトフェノン3.11 gを加えると発熱し、赤茶色の溶液ができた。この溶液を放冷した後、水を加えて析出した固体をろ過により採取し、目的物(化合物6)、融点は231°C。2.27 gを得た。なお、この化合物のNMR及びFD-MASスペクトルを測定し、構造を確認した。

#### [0030] 製造例3

##### (化合物7)の合成

o-アミノアセトフェノン6.75 gをアセトニトリル60 mlに溶解し、ピリジン5 mlを加え、攪拌しながらベンゾイルクロライド滴下し、3時間放置後、減圧下で溶媒を留去し、水及び酢酸エチルを加えて抽出し、無水硫酸マグネシウムにて有機層を乾燥した後溶媒を留去した。アルコールを結析することによりo-ベンズアミドブromoアセトフェノンの白色の結晶9.6 gを得た。製造例2のブromoアセトフェノンを、上記で合成したo-ベンズアミドブromoアセトフェノン4.97 gに代えた以外は、製造例2と同様に反応させ、アルコールで再結晶させ、目的物(化合物7)、融点は250°C以上)3.65 gを得た。なお、この化合物のNMR及びFD-MASスペクトルを測定し、構造を確認した。

#### [0031] 実施例1

前記製造例1において製造した電気光学材料としての(化合物1)1重量部とフッ素化ポリアミド酸OPI-1005(日立化成工業社製商品名)15重量部をN-メチルピロリドン(NMP)200重量部に溶解して得られたアクティブ光導波路用組成物の溶液を100 nm厚の半透明アルミ電極を付けた石英ガラス上に回転数2000 rpmでスピン塗工し、2 µm膜を形成した。NMP溶剤を除去するため真空下120°Cで6時間ソフトベークし、続いて前記の膜上に100 nm厚の半透明アルミ電極を

11 g in dioxane of 150 ml, dripped the N,N-di cyclohexyl carbodiimide 20g, 4 hours reacted with room temperature. urea after removing, it removed solvent, 1 hour after heating with 120°C, it refined (yield 10g). total amount was melted in acetonitrile 100 ml, 3 hours reflux after doing, reaction mixture was cooled including benzoyl chloride 7g, crystal (compound 1) 13g of object compound was acquired. Furthermore, nmr and FD-MAS spectrum of this compound were measured, structure was verified.

#### [0029] Production Example 2

##### Synthesis of (compound 6)

When p-nitro benzarridine 10.25g suspension is done in dimethylformamide 50 ml, bromo acetophenone 3.11g is added, heat emission it did, solution of reddish brown was possible. After cooling this solution, it recovered solid which was precipitated including water with filtration, acquired object compound ((compound 6) As for melting point 231°C) 2.27g. Furthermore, nmr and FD-MAS spectrum of this compound were measured, structure was verified.

#### [0030] Production Example 3

##### Synthesis of (compound 7)

While melting o-amino acetophenone 6.75g in acetonitrile 60 ml, agitating including pyridine 5 ml, the benzoyl chloride it dripped, removed solvent after 3 hours leaving, and under the vacuum it extracted including water and ethyl acetate, after drying the organic layer with anhydrous magnesium sulfate, it removed solvent. crystal 9.6g of white of o-benzamide bromo acetophenone was acquired by joiningsplitting/analysis doing alcohol. Other than replacing to o-benzamide bromo acetophenone 4.97g which synthesizes bromo acetophenone of the Production Example 2, at description above, reacting in same way as Production Example 2, the recrystallization doing with alcohol, it acquired object compound ((compound 7) As for melting point 250°C or higher) 3.65g. Furthermore, nmr and FD-MAS spectrum of this compound were measured, structure was verified.

#### [0031] Working Example 1

Melting (compound 1) 1 part by weight and fluorinated polyamic acid OPI-1005 (Hitachi Chemical Co. make tradename) 15 parts by weight as electricity optical material which is produced in aforementioned Production Example 1 in N-methyl-pyrrolidone (NMP) 200 parts by weight, on quartz glass which attaches semi-transparent aluminum electrode of 100 nm thick spin it painted solution of the composition for active optical waveguide which it acquires with rotation rate 2000 rpm, formed the 2 µm film. In order to remove NMP solvent, 6



形成しサンドウィッチ型のサンプルを作製した。電極間に400Vの電圧を印加しながら2℃/分の昇温速度で250℃(ポーリング温度)にサンプルを加熱し、さらに、400Vの電圧を印加しながら同温度で1時間保持し、その後、400Vの電圧を印加しながら室温まで冷却してアクティブ光導波路試験用サンプル(ここでは、図2におけるコア層4の部分に対応するコア部のみを含み、クラッド部にあたるものはない)を作製した。

[0032] 図3に示す測定装置を用いて前記アクティブ光導波路試験用サンプルについて熱安定性を調べた。この装置は電気光学定数測定装置で、測定方法はC. C. Teng and H. T. Man, Appl. Phys. Lett. 56(18) 1734(1990)に記載された方法とほぼ同じである。図3に示す測定装置は、次のように構成されたものである。He-Neレーザー9からの光を偏光子10を通過させ、直線偏光にした後、サンプル11の法線方向とビーム軸のなす角が $\theta$ となるように傾けられたサンプル11を透過させ、パビネ・ソレイユ補償子12と検光子13を通して検出器(フォトダイオード)14で検出する。検出された光の強度は電圧として、直流電圧計16とロックインアンプ15で計測される。測定する際の検光子の透過軸の角度は、検光子を回転して直流電圧計16で測定される直流電圧の最大と最小の値の差の1/2の値となるよう設定する。発振器17で周波数1kHz、交流電圧10Vをサンプル11に印加すると、電気光学効果によって、出力信号も1kHzで変調される。このときの、交流成分をロックインアンプ15で、直流成分を直流電圧計16で測定する。ロックインアンプ15、直流電圧計16での測定電圧をそれぞれ $V_m$ 、 $V$ と定義すると、電気光学定数 $r_{33}$ は下記式(1)から求められる。

[数1]

$$r_{33} = \frac{3 \lambda V_m}{2 \pi V_x V n^2} \times \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{3/2}}{(n^2 - 2 \sin^2 \theta)} \times \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad (1)$$

$\lambda$ : He-Neレーザー波長 633nm  
 $V_m$ : ロックインアンプでの測定値  
 $V_x$ : 発振器の電圧 10V  
 $V$ : 直流電圧計での測定値  
 $n$ : 屈折率  
 $\theta$ : 光軸とサンプルの方線がなす角

hours soft bake it did with 120 °C under the vacuum, continuously formed semitransparent aluminum electrode of 100 nm thick on the aforementioned film and produced sample of sandwich type. While applying doing voltage of 400V between electrode, while heating sample to 250 °C (polling temperature) with heating rate of 2 °C per minute, furthermore, applying doing voltage of 400V while 1 hour keeping with same temperature, after that, applying doing the voltage of 400V cooling to room temperature, it produced active optical waveguide test sample (Here, including only core which corresponds to portion of the core layer 4 in Figure 2, there are not any which hit to cladding ).

[0032] Making use of measuring apparatus which is shown in Figure 3 heat stability was inspected concerning aforementioned active optical waveguide test sample. As for this equipment with electricity optical constant measuring apparatus, as for measurement method it is almost same as method which is stated in C.C. Teng and H.T. Man, Applied Physics Letters 56(18) 1734(1990). measuring apparatus which is shown in Figure 3, following way is something which is constituted. After passing polarizer 10, designating light from He-Ne laser 9 as the linearly polarized light, in order for normal direction of sample 11 and angle which the beam axis forms to become, transmitting sample 11 which is tilted, it detects with detector (photodiode) 14 through Babine \* Soviet ray compensation child 12 and photodetector 13. light intensity which is detected is measured with direct current voltmeter 16 and lock-in amplifier 15 as voltage. When measuring, in order photodetector turning, to become maximum of the direct current voltage which is measured with direct current voltmeter 16 and value of 1/2 of difference of value of least, it sets angle of transmission axis of the photodetector. When with oscillator 17 frequency 1 KHz and alternating current voltage 10V applying are done in the sample 11, with electricity optics effect, also output signal modulation is done with the 1 KHz. alternating current component of this time with lock-in amplifier 15, direct current component is measured with the direct current voltmeter 16. When measuring constant voltage with lock-in amplifier 15 and direct current voltmeter 16 is defined the respective  $V_m$ ,  $V$ , electricity optical constant  $r_{33}$  is sought from the below-mentioned Formula (1).

[Mathematical Formula 1]

なお、屈折率 $n$ はアッペの屈折率計で測定した。熱安定性はポーリング直後の電気光学定数 $r_{33}(0)$ と温度 $150^{\circ}\text{C}$ の恒温槽に $250$ 時間放置した後のサンプルの電気光学定数 $r_{33}(T)$ を測定し、前記 $r_{33}(0)$ と $r_{33}(T)$ から下記式(2)を用いて求めた保持率 $d(T)$ から評価し、結果を表1に示した。

[数2]

$$d(T) = r_{33}(T) / r_{33}(0) \times 100 \quad (2)$$

[0033] 実施例2~5

実施例1において用いた(化合物1)とポリアミド酸OPI-1005に代えて、表1に示す電気光学材料及びフッ素化ポリアミド酸(日立化成工業社製)を用いて、実施例1と同様にしてアクティブ光導波路試験用サンプルを作製し、電気光学特性の保持率 $d(T)$ を評価し、結果を表1に示した。

[0034] 比較例1

実施例1において用いた(化合物1)とフッ素化ポリアミド酸OPI-1005に代えて、表1に示す4-(N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル))-アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン(Disperse Red 1)とポリメチルメタクリレート(PMMA)溶液(12重量%)を用い、ポーリング温度を $150^{\circ}\text{C}$ にした以外は実施例1と同様にしてアクティブ光導波路試験用サンプルを作製し、電気光学特性の保持率 $d(T)$ を評価し、結果を表1に示した。電気光学特性は、 $100^{\circ}\text{C}$ に加熱するだけで75%消失した。

[0035]

[表1]

表 1

	フッ素化ポリイミド	電気光学材料	$d(150^{\circ}\text{C})$ (%)
実施例1	OPI-1005	(化合物1)	80.3
実施例2	OPI-1005	(化合物4)	82.6
実施例3	OPI-1205	(化合物6)	90.1
実施例4	OPI-1305	(化合物7)	85.6
実施例5	OPI-2005	(化合物15)	83.4
比較例1	PMMA	Disperse Red 1	25 ( $100^{\circ}\text{C}$ )

[0036]

Furthermore, it measured index of refraction  $n$  with refractometer of Abbe. thermal stability 250 hours after leaving, measured electricity optical constant  $r_{33}(T)$  of sample in the electricity optical constant  $r_{33}(0)$  immediately after polling, and constant temperature tank of temperature  $150^{\circ}\text{C}$  appraised from retention  $d(T)$  which was sought making use of the below-mentioned Formula (2) from aforementioned  $r_{33}(0)$  and  $r_{33}(T)$  showed result in Table 1.

[Mathematical Formula 2]

[0033] Working Example 2 to 5

It used in Working Example 1 (compound 1) with replacing to polyamic acid OPI-1005, it produced the active optical waveguide test sample making use of electricity optical material and fluorinated polyamic acid (Hitachi Chemical Co. make) which it shows in the Table 1, to similar to Working Example 1, appraised retention  $d(T)$  of electrooptical property, showed result in Table 1.

[0034] Comparative Example 1

It used in Working Example 1 (compound 1) with replacing to fluorinated polyamic acid OPI-1005, other than designating polling temperature as  $150^{\circ}\text{C}$  making use of 4-(N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl))-amino-4'-nitro azobenzene (Disperse Red 1) and polymethylmethacrylate (PMMA) solution (12 wt%) which it shows in Table 1, it produced active optical waveguide test sample with as similar to Working Example 1, appraised retention  $d(T)$  of electrooptical property, showed result in Table 1. It just heats electrooptical property, to  $100^{\circ}\text{C}$  75% it disappeared.

[0035]

[Table 1]

【発明の効果】本発明のアクティブ光導波路用組成物は光学的に良好な透明膜を与える。本発明のアクティブ光導波路用組成物を用いて作製したアクティブ光導波路は、熱的に非常に安定であり、光スイッチ、変調器等の電気光学素子を作製するのに好適なものである。耐熱性に優れるフッ素化ポリイミド及び一般式(1)で表される化合物を使用することにより光導波路作製時に必要とされる熱安定性が向上される。さらにスピコート法により、容易に大面積光導波路が作製できるという利点を持ち、光導波路の低価格化が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】光マトリックススイッチ、変調器の基本形態。

【図2】アクティブ光導波路作製工程の説明図。

【図3】実施例及び比較例で用いた電気光学定数の測定装置の説明図。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 下部クラッド層
- 4 コア層
- 5 アルミニウム層
- 6 レジスト層
- 7 上部クラッド層
- 8 上部電極
- 9 He-Neレーザー
- 10 偏光子
- 11 サンプル
- 12 ハビネ・ソレイユ補償板

[Effects of the Invention] Composition for active optical waveguide of this invention gives satisfactory transparent film to the optical active optical waveguide which is produced making use of composition for active optical waveguide of the this invention in thermal very in stability, is preferred ones in order to produce optical switch and modulator or other electricity optical element. thermal stability which is needed at time of optical waveguide fabrication by using compound which is displayed with fluorinated polyimide and General Formula (I) which are superior in the heat resistance improves. Furthermore, cost reduction of optical waveguide is possible with benefit that can be produced large surface area optical waveguide easily with spin coating method.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Basic embodiment of optical matrix switch and modulator.

[Figure 2] Explanatory diagram of active optical waveguide fabrication step.

[Figure 3] Explanatory diagram of measuring apparatus of electricity optical constant which is used with Working Example and Comparative Example.

#### [Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 substrate
- 2 lower electrode
- 3 bottom cladding layer
- 4 core layer
- 5 aluminum layer
- 6 resist layer
- 7 upper part cladding layer
- 8 upper electrode
- 9 He-Ne laser
- 10 polarizer
- 11 sample
- 12 ハビネ \* Soviet ray compensation plate

13 検光子

14 検出器

15 ロックインアンプ

16 直流電圧計

17 発振器

13 photodetector

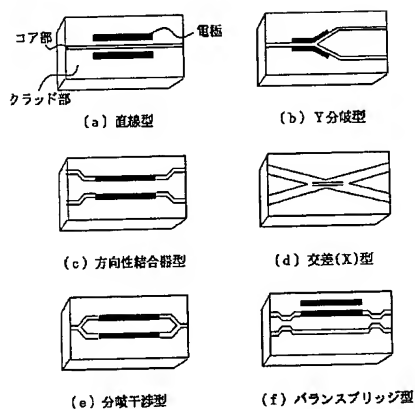
14 detector

15 lock-in amplifier

16 direct current voltmeter

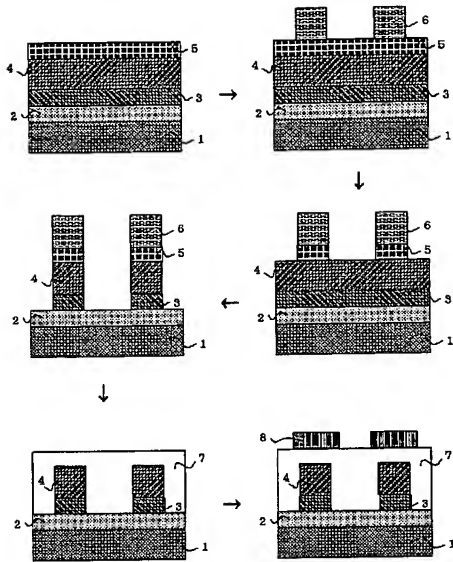
17 oscillator

【図 1】



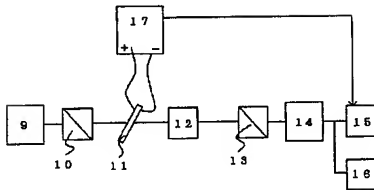
[Figure 1]

【図 2】



[Figure 2]

【図 3】



[Figure 3]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**